

PCT/JP 2004/016910

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.11.2004

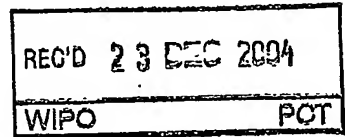
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 1 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 8 0 8 3 8

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 0 8 3 8]



出 願 人
Applicant(s):

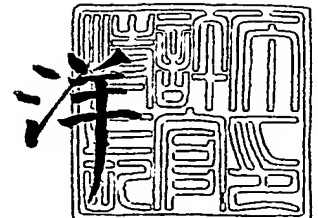
ヴァルティオン テクニールリネン ツツキムスケスク
ス
本田技研工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 3 5 5 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 MAC-11089
【提出日】 平成15年11月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/40
【発明者】
 【住所又は居所】 フィンランド国、エスポー 0 2 1 0 0、イタツーレンクーヤ
 1 A 6
 【氏名】 仲辻 忠夫
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 鈴木 典男
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 大野 弘志
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 佐藤 尚宏
【特許出願人】
 【識別番号】 500536308
 【氏名又は名称】 ヴァルティオン テクニイルリネン ツツキムスケスクス
 【国籍】 フィンランド
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079120
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧野 逸郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011914
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0113108

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分 B と、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも 1 種からなる触媒成分 C とからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

【請求項 2】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも 1 種からなる触媒成分 C とを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分 B とを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

【請求項 3】

触媒成分 A が白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも 1 種からなる触媒成分 C とを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と、

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

【請求項5】

表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方が白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものである請求項4に記載の方法。

【請求項6】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒構造体に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒構造体が不活性な基材上に請求項1から5のいずれかに記載の触媒を有せしめてなるものである排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

【請求項7】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。

【請求項8】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。

【請求項9】

触媒成分Aが白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも

1 種からなる貴金属触媒成分を担持してなる請求項 7 又は 8 に記載の触媒。

【請求項 10】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも 1 種からなる触媒成分 C とを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分 B とを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。

【請求項 11】

表面触媒成分中の触媒成分 A と内部触媒成分中の触媒成分 A の少なくとも一方が白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものである請求項 10 に記載の触媒。

【請求項 12】

周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体であって、上記触媒構造体が不活性な基材上に請求項 7 から 11 のいずれかに記載の触媒を有せしめてなるものである触媒構造体。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒素酸化物を接触還元する方法とそのための触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物（主として、 NO と NO_2 とからなる。以下、 NO_x という。）の触媒による接触還元、即ち、触媒的還元のための方法に関する。詳しくは、本発明は、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程（excursion: 行程）にてディーゼルエンジンやガソリンエンジンの燃焼室に燃料を供給して燃焼させ、生成した排ガスを触媒に接触させることによって、排ガス中の NO_x を接触還元する方法とそのための触媒に関する。このような方法とそのための触媒は、例えば、自動車のエンジンからの排ガスに含まれる有害な窒素酸化物を低減し、除去するために適している。

【0002】

特に、本発明は、硫黄酸化物（主として、 SO_2 と SO_3 とからなる。以下、 SO_x という。）の存在下に、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給して燃焼させ、その燃焼によって生成する排ガス中の NO_x を触媒の劣化なしに、接触還元するための方法とそのための触媒に関する。

【0003】

本発明において、上記「行程」(excursion)なる用語は、空気／燃料比率が時間軸に沿ってその平均値から両方に動くこと又はそのような作業を意味する。上記「リッチ」なる用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的な空気／燃料比率よりも小さいことを意味し、上記「リーン」なる用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的な空気／燃料比率よりも大きいことを意味する。通常の自動車ガソリンでは、化学量論的な空気／燃料比率は約14.5である。また、本発明において、「触媒」は、燃料のリッチ／リーン燃焼の間、 NO_x を除去するために作動する触媒又はこれを含む構造体を意味する。

【0004】

従って、本発明において、「周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給する」とは、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンの燃焼室に、燃料の燃焼を主としてリーン条件（燃焼後の排ガス中の酸素濃度は、通常、5%から10%程度である。）で行い、上記リッチ条件とリーン条件との間で交互に雰囲気を周期的に振動させるように、空気／燃料比率を調整しながら、燃料を供給、注入又は噴射することをいう。従って、リッチ／リーン行程は、リッチ／リーン条件と同義である。

【0005】

従来、排ガスに含まれる NO_x は、例えば、これを酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、還元剤としてアンモニア、水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いて、窒素に還元する等の方法によって除去されている。しかし、これらの従来の方法には、それぞれ欠点がある。

【0006】

即ち、前者の方法によれば、環境問題を防止するために、生成するアルカリ性の廃水を処理する手段が必要である。後者の方法によれば、例えば、アンモニアを還元剤として用いる場合であれば、アンモニアが排ガス中の SO_x と反応して塩類を形成し、その結果、低温で触媒活性が低減する。また、とりわけ、自動車のような移動発生源からの NO_x を処理する場合、その安全性が問題となる。

【0007】

他方、還元剤として水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いる場合であれば、それら還元剤は、排ガスが NO_x よりも酸素を高濃度で含むので、その酸素と優先的に反応することとなり、かくして、 NO_x を実質的に低減しようとするれば、多量の還元剤を必要とする事となり、燃費が大きく低下する。

【0008】

そこで、還元剤を用いることなしに、 NO_x を接触分解することが提案されている。し

かし、 NO_x を直接に分解するために、従来知られている触媒は、その低い分解活性の故に、未だ実用化されていない。他方、還元剤として、炭化水素や酸素含有有機化合物を用いる NO_x 接触還元触媒として、種々のゼオライトが提案されている。特に、銅イオン交換 ZSM-5 や H 型（水素型又は酸型）ゼオライト ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 30 ~ 40) が最適であるとされている。しかし、H 型ゼオライトでさえ、十分な還元活性を有しておらず、特に、排ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト触媒は、ゼオライト構造の脱アルミニウムのために速やかに性能が低下することが知られている。

【0009】

このような事情の下、 NO_x 接触還元のための一層高活性な触媒の開発が求められており、最近、無機酸化物担体材料に銀又は銀酸化物を担持させてなる触媒が提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。この触媒は、酸化活性は高いものの、 NO_x に対する選択還元活性が低いので、 NO_x の窒素への変換速度が遅いことが知られている。しかも、この触媒は、 SO_x の存在下に速やかに活性が低下する問題がある。これらの触媒は、完全なリーン条件下に炭化水素を用いて NO_x をある程度選択的に還元する触媒作用を有するが、しかし、三元触媒に比べて、 NO_x 除去率が低く、作動する温度ウィンドウ（温度域）が狭いために、このようなリーン NO_x 触媒の実用化を困難にしている。かくして、 NO_x 接触還元のための一層高耐熱性で高活性の触媒が緊急に求められている。

【0010】

上述した問題を克服するために、最近、 NO_x 貯蔵-還元システムが最も有望な方法として提案されている（例えば、特許文献 3 及び 4 参照）。このシステムによれば、燃料を周期的に短時間、化学量論量を上回る量にて燃焼室に供給する。リーン燃焼エンジンを備えている自動車は、非常に小さい燃料/空気比率で駆動することができるので、従来のエンジンを備えた自動車よりも燃料消費率を低くすることができる。このようなリーン燃焼エンジンの NO_x 貯蔵-還元システムは、1 ~ 2 分間隔の周期的な 2 工程によって NO_x を低減する。

【0011】

即ち、第 1 の工程においては、（通常の）リーン条件下、白金やロジウム触媒上で NO は NO_2 に酸化され、この NO_2 は K_2CO_3 や BaCO_3 のようなアルカリ化合物からなる吸収剤に吸収される。次いで、第 2 工程のためのリッチ条件が形成され、このリッチ条件が数秒間、持続される。このリッチ条件下、上記吸収（貯蔵）された NO_2 は上記吸収剤から放出されて、白金やロジウム触媒上で炭化水素、一酸化炭素又は水素によって効率よく窒素に還元されるとされている。この NO_x 貯蔵-還元システムは、 SO_x の不存在下であれば、長期間にわたってよく作動するが、 SO_x が存在すれば、リーン及びリッチいずれの条件下においても、アルカリ化合物上の NO_2 吸収サイトにおける SO_x の不可逆的吸収によって、システムは急激に劣化するという問題を有している。

【0012】

そこで、 SO_x の共存下において、性能が劣化するという NO_x 貯蔵-還元システムの欠点を軽減し、又は問題を解決するために、最近、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物と少なくともそれら 2 つの元素の複合酸化物とから選ばれる少なくとも 1 種を表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (a) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種と、

(e) 担体と

を内部触媒成分として有する内部触媒層とからなる触媒が NO_x 貯蔵-還元システムに近い NO_x 浄化能と高い SO_x 耐久性を示すものとして提案されている（特許文献 5 参照）。

【0013】

また、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる第1の触媒成分と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム及びこれらの混合物から選ばれる第2の触媒成分とを含む表面触媒層と、ロジウム、パラジウム、白金及びこれらの混合物から選ばれる第3の触媒成分を含む内部触媒層とからなる触媒が高いSO_x 耐久性を示すものとして提案されている（特許文献6参照）。

【特許文献1】ヨーロッパ特許出願公開第526099号明細書

【特許文献2】ヨーロッパ特許出願公開第679427号明細書

【特許文献3】国際公開第93/7363号明細書

【特許文献4】国際公開第93/8383号明細書

【特許文献5】国際公開第02/89977号明細書

【特許文献6】国際公開第02/22255号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、広範囲の反応温度においても、周期的なリッチ/リーン条件の下で燃料を燃焼させ、この燃焼によって生成した排ガス中のNO_x を触媒の劣化なしに、高い耐久性にて接触還元する方法とそのための触媒を提供することを目的とする。

【0015】

特に、本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、とりわけ、NO_x 吸蔵触媒の深刻な問題点であった硫黄酸化物共存下での劣化とリッチ時の有害なアンモニアの生成がなく、広い温度域において、周期的なリッチ/リーン燃焼のリーン行程において、NO_x を還元するための耐久性にすぐれた触媒を提供することを目的とする。

【0016】

更に、本発明は、不活性な支持用の基材に触媒を担持させてなるNO_x 接触還元のための触媒構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明によれば、周期的なリッチ/リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び/又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と、

(e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法が提供される。この方法において用いる上記触媒を単層触媒ということとする。

【0018】

本発明の好ましい態様によれば、周期的なリッチ/リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法が提供される。この方法において用いる上記触媒を第1の2層触媒ということとする。

【0019】

特に、本発明によれば、上述した単層触媒と第1の2層触媒において、触媒成分Aは、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

【0020】

更に、本発明の別の好ましい態様によれば、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法が提供される。この方法において用いる上記触媒を第2の2層触媒ということとする。

【0021】

本発明によれば、この第2の2層触媒において、表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方は、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

【0022】

更に、本発明によれば、別の側面として、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒として、上記触媒が提供される。

【0023】

特に、本発明によれば、最も好ましい態様として、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒構造体に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒構造体が不活性な基材上に上記触媒を有せしめてなるものである触媒構造体が提供される。

【0024】

また、本発明によれば、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体であって、不活性な基材上に上記触媒を有せしめてなる触媒構造体が提供される。

【発明の効果】

【0025】

本発明の触媒によれば、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、広範囲の反応温度においても、排ガス中の NO_x を触媒の劣化なしに、高い耐久性にて接触還元することができる。特に、本発明の触媒によれば、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、とりわけ、 NO_x 貯蔵－還元システムの深刻な問題点であった硫黄酸化物共存下での劣化とリッチ時の有害なアンモニアの生成なしに、広い温度域において、高い耐久性にて排ガス中の NO_x を還元除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

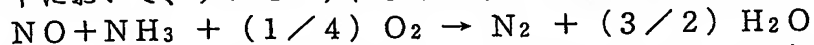
本発明において、窒素酸化物の接触還元とは、リーン時に触媒上に吸着された NO_x がリッチ時に触媒反応によってアンモニアに転換され、このアンモニアが触媒の固体酸上に蓄積され、このようにして蓄積されたアンモニアがリーン時に酸素の共存下で NO_x と反応し、リーン／リッチの全工程にわたって、 NO_x が高い効率で窒素と水、一酸化炭素、二酸化炭素等に変換されることをいう。

【0027】

前記国際公開第93/7363号明細書及び国際公開第93/8383号明細書に記載されている NO_x 貯蔵－還元システムは、図2に示すように、 NO_x がリーン条件下においてアルカリ化合物のような塩基性材料上に吸収され、そのように吸収された NO_x がリッチ条件下に水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤によって還元されて、窒素が生成するので、窒素の生成はリッチ条件下にのみ認められる。これに対して、本発明の方法においては、図1に示すように、リーン条件下にのみ、窒素が生成する。このことは、本発明の方法においては、リッチ条件下に触媒上で生成したアンモニアがこの触媒中の固体酸触媒成分上に吸着され、このようにして固体酸触媒成分上に吸着されたアンモニアがリーン条件下においてのみ、 NO_x を選択的に窒素に還元するためである。従って、本発明の方法によれば、リッチ条件下においてのみ窒素が生成する前述した NO_x 貯蔵－還元システムとは明確に異なる反応機構によって NO_x が浄化される。

【0028】

酸素の共存下において、アンモニアによる NO_x の選択還元反応は、次式



で進行するので、排ガス中に存在する NO_x の50%がアンモニアに転換すれば、排ガス中の NO_x はすべて窒素に転換されることになる。

【0029】

本発明による排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための第1の触媒は、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、この触媒は、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1

種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなる。即ち、本発明による第1の触媒は単層触媒である。

【0030】

本発明において、上記触媒成分Aは、場合によっては、それが酸素貯蔵機能を有する点に着目して、酸素貯蔵物質ということがある。

【0031】

本発明によれば、上記触媒において、全触媒成分の重量基準にて、触媒成分Aは30～70重量%、触媒成分Bは20～50重量%、触媒成分Cは10～25重量%の範囲であることが好ましい。更に、本発明によれば、触媒成分Bは、貴金属触媒成分0.5～5重量%と担体95～99.5重量%とからなることが好ましい。

【0032】

本発明によれば、触媒成分Aは、1つの態様として、成分(c)として記載されているように、少なくとも2つの元素の酸化物及び/又は複合酸化物(固溶体)、即ち、少なくとも2つの元素の混合物と少なくともそれら2つの元素の複合酸化物(固溶体)とから選ばれる少なくとも1種であってよいが、ここに、上記混合物は、均一な混合物であることが好ましい。しかし、本発明によれば、上記少なくとも2つの元素の酸化物の混合物よりは、上記少なくとも2つの元素の複合酸化物が好ましく用いられ、特に、二元系又は三元系の複合酸化物が好ましく用いられる。

【0033】

例えば、二元系複合酸化物の場合、固溶体における各元素の酸化物基準重量比は、セリア/酸化プラセオジム複合酸化物、セリア/ジルコニア複合酸化物、セリア/酸化テルビウム複合酸化物、セリア/酸化サマリウム複合酸化物等であれば、好ましくは、80/20から60/40の範囲である。また、三元系複合酸化物の場合、固溶体における酸化物基準重量比は、セリア/酸化ガドリニウム/ジルコニア複合酸化物、セリア/酸化ネオジム/ジルコニア複合酸化物、セリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物、セリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物、セリア/ジルコニア/酸化サマリウム複合酸化物、セリア/ジルコニア/酸化テルビウム複合酸化物等であれば、好ましくは、45/30/30から75/20/5の範囲である。但し、本発明において、これらの複合酸化物中のそれぞれ元素の酸化物基準重量比は、セリア、ジルコニア、酸化テルビウム、酸化プラセオジム、酸化ガドリニウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム及び酸化ランタンをそれぞれ CeO_2 、 ZrO_2 、 TbO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Ga_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 及び La_2O_3 として計算するものとする。

【0034】

本発明による触媒における触媒成分Aは、例えば、次のような方法によって調製することができる。即ち、先ず、触媒成分を構成する元素の水溶性塩、例えば、硝酸塩の水溶液を中和し、又は加熱加水分解して、水酸化物を形成させた後、得られた生成物を酸化性又は還元性雰囲気中、300～900℃の温度で焼成すればよい。しかし、市販されている上記元素の水酸化物や酸化物を上述したように焼成することによっても、触媒成分Aを得ることができる。

【0035】

本発明において、触媒成分Cのうち、固体酸としては、H-Yゼオライト、H-モルデナイト、H-βゼオライト、H-ZSM-5等の酸型ゼオライトや、また、酸化チタン、ジルコニア、シリカアルミナ等を用いることができる。これらのなかで、アンモニア吸着の点からは、H-モルデナイトが最も好ましく用いられる。金属酸化物を担持させた固体酸は、バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマン

ガンから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を上記したような固体酸に担持させた触媒成分である。固体酸に担持させる金属酸化物は、排ガスを処理する際の反応温度に応じて、最適に選ぶ必要があるが、反応温度が 200～300℃の領域では、バナジウムや銅の酸化物が好ましく用いられ、他方、反応温度が 300℃以上の領域においては、タングステン、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル又はマンガンの酸化物が好ましく用いられる。また、種々の金属酸化物を担持させた固体酸触媒成分を混合して用いることによって、広い温度領域で効果的な触媒とすることができる。これらの金属酸化担持固体酸からなる触媒成分は、従来より知られている金属酸化物担持法、例えば、含浸法、イオン交換法、混練法等の方法によって調製することができる。

【0036】

本発明によれば、金属酸化物を担持させた固体酸における金属酸化物の担持量は、固体酸と金属酸化物成分の合計重量の 0.1～10 重量%の範囲である。金属酸化物の担持量が 0.1 重量%よりも少ないときは、リーン時のアンモニアによる NO_x の選択還元反応が不十分であり、他方、10 重量%を越えるときは、アンモニアの再酸化が起こって、NO_x 浄化率が低下する。

【0037】

特に、本発明による触媒は、表面触媒層と内部触媒層とを有する 2 層触媒であって、上記表面触媒層が排ガスと直接に接触するように露出しているものであることが好ましい。

【0038】

本発明による好ましい第 1 の 2 層触媒は、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも 2 つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分 A と、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも 1 種からなる触媒成分 C とを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分 B とを内部触媒成分として有する内部触媒層とからなるものである。

【0039】

即ち、本発明による第 1 の 2 層触媒においては、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分 A と触媒成分 C とからなり、内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分 B からなる。ここに、本発明によれば、表面触媒成分／内部触媒成分の重量比は 1～3 の範囲であることが好ましく、また、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分 A 50～90 重量%と触媒成分 C 10～50 重量%とからなることが好ましい。内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分 B であり、前述したように、この触媒成分 B は、貴金属触媒成分 0.5～5 重量%と担体 95～99.5 重量%とからなることが好ましい。

【0040】

特に、本発明によれば、このように表面触媒層と内部触媒層とを有する 2 層触媒は、不活性な基材上に内部触媒層と表面触媒層とがこの順序で積層された触媒構造体として用いられる。

【0041】

また、本発明による好ましい第 2 の 2 層触媒は、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジウム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有するものである。

【0042】

即ち、本発明による第2の2層触媒においては、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分Aと触媒成分Cとからなり、内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分Aと触媒成分Bとからなる。この第2の2層触媒は、内部触媒層の内部触媒成分が前記触媒成分Aと共に前記触媒成分Bとを有する点において、第1の2層触媒と相違する。

【0043】

本発明によれば、この第2の2層触媒においても、表面触媒成分／内部触媒成分の重量比は1～3の範囲であることが好ましく、また、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分A 50～90重量%と触媒成分C 10～50重量%とからなることが好ましい。また、内部触媒層の内部触媒成分は、触媒成分A 30～90重量%と貴金属触媒成分0.5～5重量%と前記担体5～69.5重量%とからなることが好ましい。

【0044】

第1の2層触媒と同様に、このように表面触媒層と内部触媒層とを有する第2の2層触媒も、好ましくは、不活性な基材上に内部触媒層と表面触媒層とがこの順序で積層された触媒構造体として用いられる。

【0045】

特に、本発明によれば、第1及び第2の2層触媒のいずれにおいても、表面触媒層は、触媒成分Aと触媒成分Cとからなる表面触媒成分を少なくとも75重量%、好ましくは、少なくとも90重量%を有する。表面触媒層において、表面触媒成分の割合が75重量%を下回るときは、得られる表面触媒層のリーンの時のNO_x吸着効果とアンモニアによるNOの選択還元反応が不十分となると共に、SO_x耐久性も低下することとなる。

【0046】

また、第1及び第2の2層触媒のいずれにおいても、内部触媒層は、(触媒成分Aと)触媒成分Bからなる内部触媒成分を少なくとも50重量%、好ましくは、少なくとも75重量%を有する。内部触媒層において、内部触媒成分の割合が50重量%を下回るときは、リーンの時のNO酸化能とリッチ時のアンモニア生成率が低下する。

【0047】

本発明による第2の2層触媒において、内部触媒層の第1の触媒成分Aは酸素貯蔵物質からなり、この酸素貯蔵物質は、NO_x吸着剤として機能する。この酸素貯蔵物質、即ち、触媒成分Aは、内部触媒成分において、金属酸化物換算にて、30～90重量%の範囲を占める。第2の触媒成分Bは、貴金属触媒成分と担体とからなり、この貴金属触媒成分は、好ましくは、担体と上記触媒成分Aとに担持されているが、しかし、貴金属触媒成分と触媒成分Aとが共に担体に担持されていてもよい。

【0048】

本発明において、触媒成分Bにおける上記担体としては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア等の従来より知られているものが用いられる。この担体は、好ましくは、内部触媒成分において、5～69.5重量%の範囲で用いられる。

【0049】

本発明による第2の2層触媒の内部触媒層において、第2の触媒成分B中の貴金属触媒成分は、内部触媒成分中、金属換算にて、0.5～5重量%の範囲で含まれている。上記貴金属触媒成分の内部触媒成分中の割合が金属換算にて5重量%を越えても、リッチ時のアンモニア生成率が向上せず、逆に、場合によっては、リーン時に固体酸上に吸着したアンモニアの酸化を促進し、リーン時の NO_x とアンモニアとの選択還元反応の選択性が低下する。他方、上記貴金属触媒成分の内部触媒成分中の割合が金属換算にて0.5重量%よりも少ないときは、還元剤によるアンモニア生成が低下する。貴金属触媒成分を担体と酸素貯蔵物質に担持させるに際して、用いる担体がイオン交換能を有する場合は、分散度を高めることができるので、貴金属触媒成分をイオン交換担持させることが好ましい。しかし、この場合においても、上記イオンを1%を越えるような高い担持率にて担体に担持させるときは、担体のイオン交換能に限界があることから、上記元素は、そのイオンと酸化物とが混在した状態で担持されることが多い。

【0050】

本発明による第2の2層触媒における内部触媒成分は、好ましくは、例えば、先ず、含浸法やイオン交換法等の適宜の手段にてアルミナ等の担体又は酸素貯蔵物質に貴金属触媒成分を担持させた後、酸化性又は還元性雰囲気中、500～900℃の温度で焼成することによって、担体又は酸素貯蔵物質上に貴金属触媒成分を担持させた粉体として得ることができる。勿論、必要に応じて、上述したようにして、アルミナ等の担体に貴金属触媒成分を担持させたものと酸素貯蔵物質とをそれぞれ調製し、これらを混合することによっても、内部触媒成分を粉体として得ることができる。

【0051】

本発明によれば、前述したように、単層触媒と第1の2層触媒における触媒成分Aは、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましく、また、第2の2層触媒において、表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方は、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

【0052】

このように、触媒成分Aが白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであるとき、酸素貯蔵物質である触媒成分Aへの NO_x の吸着が広い温度範囲において促進され、その結果、 NO_x 浄化率が広い温度範囲にわたって向上する。また、 NO_x 吸着による触媒成分Aの熱的劣化が抑制されるので、触媒の耐熱性も向上する。

【0053】

本発明による触媒において、触媒成分Aは、リーン工程において、主として排ガス中の NO_x を吸着する役割を果たす。触媒成分Aは、 NO 吸着サイトと NO_2 吸着サイトの双方を有する。用いる酸化物の種類にもよるが、一般的には、 NO_2 吸着サイト量が多い。貴金属触媒成分を含む触媒成分Bは、このように、触媒成分Aに吸着された NO_x をリッチ工程においてアンモニアに高効率に還元する役割を担うと共に、リーン期間において、 NO を酸化し、 NO_x 吸着率を高める機能を果たす。種々の貴金属触媒成分のなかでは、アンモニアの生成効率と NO の酸化力の点から、白金が最も好ましく用いられるが、触媒に低温性能が望まれるときには、低温域でのアンモニア生成にすぐれるロジウム又はパラジウムが好ましく用いられる。また、ロジウムとパラジウムから選ばれる少なくとも1種と白金の組み合わせも同様に好ましく用いられる。

【0054】

本発明によれば、前述したように、触媒は、表面触媒層と内部触媒層とを有する2層触媒であることが好ましいが、このような2層触媒（第1及び第2の2層触媒）の場合には、排ガス中の SO_2 が内部触媒層中の貴金属触媒成分に酸化される前に、主として SO_2 として、表面触媒層の触媒成分Aに吸着されるので、リッチ時に気相中に容易に脱離され、その結果、本発明の触媒は、 SO_x 共存下においても、触媒性能が劣化しないという利点を有する。一方、短時間のリッチ条件下に、内部触媒層中の貴金属触媒成分の高い還元力の助けによって、 NO_x は、窒素ではなく、アンモニアに速やかに還元される。このように、 NO_x の還元によって生成したアンモニアは、気相中に脱離することなく、表面触媒層中の（金属酸化物担持）固体酸触媒成分Cにはほぼ完全に捕捉される。更に、このように、触媒成分Cによって捕捉されたアンモニアは、次のリーン行程において、酸素共存下でのアンモニアによる NO の選択還元反応に利用される。即ち、触媒成分Cによって捕捉されたアンモニアは、次のリーン行程において、内部触媒層の貴金属触媒成分によって再酸化されることなく、触媒成分C上において、アンモニアによる NO_x の選択還元に有効に用いられる。本発明の触媒によれば、このような結果として、リーン／リッチ行程において、高い NO_x 浄化率を得ることができる。

【0055】

本発明による第2の2層触媒によれば、内部触媒層が触媒成分Aと共に、更に、触媒成分Bを有する。従って、排ガス中の SO_2 が内部触媒層中の貴金属触媒成分に酸化される前に主として SO_2 として表面触媒層中の触媒成分Aによって吸着されるので、リッチ時に気相中に容易に脱離され、その結果として、 SO_x 共存下においても触媒性能が劣化しないという利点を有するのみならず、内部触媒層中の貴金属触媒成分上で NO 酸化によって生成する NO_2 の吸着率が向上するので、リーン／リッチ行程で更に高い NO_x 浄化率を得ることができる。

【0056】

本発明において、触媒が表面触媒層と内部触媒層とからなる場合、表面触媒層の厚みは、触媒のリッチ／リーン工程における NO_x 還元能及び耐 SO_x 被毒性に大きい影響を及ぼす。表面触媒層の最適の厚みは、温度、酸素濃度、空間速度（SV）等のような反応条件にもよるが、リッチ／リーン行程において、高い NO_x 還元能を得ることができる好ましい表面触媒層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ の範囲である。しかし、通常、 $40\mu\text{m}$ 程度が好ましい。表面触媒層の厚みを $80\mu\text{m}$ 以上としても、それに見合って性能が向上せず、内部触媒層への NO_x と還元剤の拡散が阻害されるので、むしろ性能が低下する。また、表面触媒層の厚みを $20\mu\text{m}$ より小さくしたとき、リーン時の NO_x 及び SO_2 の吸着率が低下し、リッチ時に内部触媒層で生成したアンモニアの捕捉率が低下し、リーン時におけるアンモニアによる NO_x の選択還元反応が不十分となり、その結果、 NO_x 浄化能が低下する。ここに、本発明によれば、各触媒層の厚みは、便宜的に触媒層の見かけ密度を $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とし、触媒成分を含むスラリーの基材への塗布量から計算にて求めることができる。

【0057】

内部触媒層は、内部触媒成分の貴金属成分の NO_x 酸化、アンモニア生成能が高く、従って、その厚みがリッチ／リーン工程における NO_x 還元能に及ぼす影響は、表面触媒層の厚み程には大きくはないが、しかし、通常は、 $10\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の範囲が適当である。内部触媒層の厚みを $50\mu\text{m}$ よりも厚くしても、それに見合って性能が向上せず、他方、内部触媒層の厚みを $10\mu\text{m}$ より小さくしたときは、リッチ／リーン工程を合わせた総合的な NO_x 還元能が低下する。

【0058】

本発明によれば、触媒成分は、前述したように、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ることができる。従って、従来からよく知られている任意の方法によって、このような触媒成分を用いて、例えば、ハニカム、環状物、球状物等のような種々の形状に成形することができる。このような触媒構造体の調製に際して、必要に応じて、適当の添加物、例えば、成形助剤、補強材、無機繊維、有機バインダー等を用いることができる。

【0059】

特に、本発明による触媒は、任意の形状の支持用の不活性な基材の表面に、例えば、ウォッシュ・コート法によって、（例えば、塗布して、）触媒層を有する触媒構造体とするのが有利である。上記不活性な基材は、例えば、コーギーライトのような粘土鉱物や、また、ステンレス鋼のような金属、好ましくは、Fe-Cr-Alのような耐熱性の金属からなるものであってよく、また、その形状は、ハニカム、環状、球状構造等であってよい。

【0060】

また、本発明の好ましい態様である2層触媒の場合、表面触媒層と内部触媒層のための触媒成分は、前述したように、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ることができる。従って、従来からよく知られている任意の方法によって、このような内部触媒成分を用いて、内部触媒層を、例えば、ハニカム、環状物、球状物等のような種々の形状に成形し、その後、表面触媒成分を用いて、上記内部触媒層の表面に表面触媒層を形成することによって、種々の形状の触媒構造体とすることができる。このような触媒構造体の調製に際して、必要に応じて、適当な添加物、例えば、成形助剤、補強材、無機繊維、有機バインダー等を用いることができる。

【0061】

このような本発明による触媒はいずれも、熱に対する抵抗にすぐれるのみならず、硫黄酸化物に対する抵抗性にもすぐれており、ディーゼルエンジンやリーンガソリンエンジン自動車排ガス中のNO_xの還元、即ち、脱硝するための触媒として用いるのに好適である。

【0062】

本発明においては、触媒は、好ましくは、燃料の燃焼雰囲気が前述したようなリッチ条件とリーン条件の間で振動する条件下での触媒反応において用いられる。ここに、触媒反応の周期（即ち、リッチ雰囲気（又はリーン雰囲気）から次のリッチ雰囲気（又はリーン雰囲気）までの時間）は、好ましくは、5～150秒、特に好ましくは、30～90秒である。また、リッチ／リーン幅、即ち、リッチ時間（秒）／リーン時間（秒）は、通常、0.5／5～10～150の範囲であり、好ましくは、2／30～5／90の範囲である。

【0063】

リッチ条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で10～14の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リッチ条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、5～6容量%の水、2～3容量%の一酸化炭素、2～3容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含む。一方、リーン条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で20～40の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リーン条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、5～6容量%の水、数千容量ppmの一酸化炭素、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び5～10容量%の酸素を含む。

【0064】

本発明による触媒を用いるNO_x接触還元のために好適な温度は、個々のガス組成にもよるが、リッチ行程において、長期間にわたってNO_xに対して有効な触媒反応活性を有するように、通常、150～550℃の範囲であり、好ましくは、200～500℃の範囲である。上記反応温度域においては、排ガスは、好ましくは、5000～150000 h⁻¹の範囲の空間速度で処理される。

【0065】

本発明の方法によれば、上述したように、NO_xを含む排ガスを周期的なリッチ／リーン工程において、上述した触媒に接触させることによって、酸素、硫黄酸化物又は水分の存在下においても、排ガス中のNO_xを安定に且つ効率よく接触還元することができる。

【実施例】

【0066】

以下に触媒成分である粉体触媒の製造例と共に、これを用いるハニカム触媒構造体の製造例とそれらハニカム触媒構造体の窒素酸化物還元性能を実施例として挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、すべての「部」及び「%」は、特に明示しない限り、重量基準である。

【0067】

(1) 触媒成分Aの調製

製造例1

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 151.37gを加えて、水溶液とし、これに0.1規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和加水分解し、1時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア粉体(比表面積138 m^2/g)を得た。

【0068】

製造例2

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 103.77gと硝酸プラセオジム ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 35.77gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とプラセオジム塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体(酸化物基準重量比60/40、比表面積112 m^2/g)を得た。

【0069】

製造例3

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 34.59gとオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 84.45gと硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.97gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とランタン塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体(酸化物基準重量比22/73/5、比表面積80 m^2/g)を得た。

【0070】

製造例4

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 121.06gとオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 28.12gと硝酸ガドリニウム ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.48gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とガドリニウム塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/ジルコニア/酸化ガドリニウム複合酸化物粉体(酸化物基準重量比72/24/4、比表面積198 m^2/g)を得た。

【0071】

製造例5

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 109.43gとオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 31.27gと硝酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 15.63gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とネオジム塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/ジルコニ

ア／酸化ネオジム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比 70/20/10、比表面積 171 m^2/g ）を得た。

【0072】

製造例 6

イオン交換水 1000 mL に硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 103.77 g と硝酸テルビウム ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 40.96 g とを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に 0.1 規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とテルビウム塩を中和加水分解した後、1 時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを 120℃ で 24 時間乾燥した後、空气中、500℃ で 3 時間焼成して、セリア／酸化テルビウム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比 70/30、比表面積 139 m^2/g ）を得た。

【0073】

製造例 7

イオン交換水 1000 mL に硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 121.06 g とオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 28.12 g と硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.40 g とを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に 0.1 規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とサマリウム塩を中和加水分解した後、1 時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを 120℃ で 24 時間乾燥した後、空气中、500℃ で 3 時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化サマリウム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比 72/24/4、比表面積 187 m^2/g ）を得た。

【0074】

(2) 触媒成分 B の調製

製造例 8

イオン交換水 100 mL に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9.0%）8.40 g を加えて、水溶液とし、これに γ -アルミナ（住友化学工業（株）製 KC-501、以下、同じ）60 g を投入し、攪拌しながら、100℃ で乾燥させた後、空气中、500℃ にて 3 時間焼成して、 γ -アルミナ上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0075】

製造例 9

製造例 8 において、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9.0%）8.40 g に代えて、硝酸ロジウム水溶液（ロジウムとして 9.0%）4.20 g と $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9.0%）8.40 g とを用いた以外は、同様にして、 γ -アルミナ上に白金 1% とロジウム 0.5% とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0076】

製造例 10

製造例 8 において、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9.0%）8.40 g に代えて、硝酸パラジウム水溶液（パラジウムとして 9.0%）4.20 g と $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9.0%）8.40 g とを用いた以外は、同様にして、 γ -アルミナ上に白金 1% とパラジウム 0.5% とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0077】

(3) 触媒成分 C の調製

製造例 11

アンモニアモルデナイトー 10（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比 = 10）を空气中、500℃ で 3 時間焼成して、H-モルデナイトを得た。

【0078】

製造例 12

アンモニア β -ゼオライトー 25（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比 = 25

) を空气中、500℃で3時間焼成して、H- β -ゼオライトを得た。

【0079】

製造例 13

硫酸法の工程から得られたメタチタン酸 ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) (ケミラピグメント社製) を酸化チタン換算で60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーにメタタングステン酸アンモニウム水溶液 (WO_3 として50%水溶液) を WO_3 換算で6.7g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に空气中、500℃で3時間焼成して、 WO_3 を10%担持させた酸化チタン粉体を得た。

【0080】

製造例 14

酸化ジルコニウムを60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーにメタタングステン酸アンモニウム水溶液 (WO_3 として50%水溶液) を WO_3 換算で6.7gとシュウ酸バナジウム水溶液 (V_2O_5 として10%水溶液) を V_2O_5 換算で0.67gを加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空气中、500℃で3時間焼成して、 V_2O_5 1%と WO_3 10%を担持させた酸化ジルコニウム粉体を得た。

【0081】

製造例 15

アンモニウム β -ゼオライト-25 (ズードケミカル社製、シリカ/アルミナ比=25) を60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーに硝酸銅を CuO 換算で1.54g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空气中、500℃で3時間焼成して、 CuO 2.5%を担持させた β -ゼオライト粉体を得た。

【0082】

製造例 16

アンモニウム β -ゼオライト-25 (ズードケミカル社製、シリカ/アルミナ比=25) を60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーに硝酸鉄を Fe_2O_3 換算で1.54g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空气中、500℃で3時間焼成して、 Fe_2O_3 を2.5%担持させた β -ゼオライト粉体を得た。

【0083】

(4) 触媒成分A及びBの調製

製造例 17

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 151.37gを加えて、水溶液とし、これに0.1規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和加水分解し、1時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア粉体 (比表面積 $138\text{m}^2/\text{g}$) を得た。

【0084】

イオン交換水100mLに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (白金として9.0%) 8.40gを加えて、水溶液とし、これに γ -アルミナ30gと上記セリア粉体30gを投入し、攪拌しながら、100℃で乾燥させた後、空气中、500℃で3時間焼成して、 γ -アルミナ/セリア (重量比1/1) 上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0085】

この γ -アルミナ/セリア (重量比1/1) 上に白金1%を担持させてなる触媒粉体の調製において、 γ -アルミナ10gとセリア粉体50gを用いた以外は、同様にして、 γ -アルミナ/セリア (重量比1/5) 上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0086】

製造例 18

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (白金として9.0%) 8.40gに代えて、硝酸ロジウム水溶液 (ロジウムとして9.0%) 4.20gと $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液

(白金として9.0%) 8.40 gとを用い、 γ -アルミナ10 gとセリア粉体50 gを用いた以外は、製造例17と同様にして、 γ -アルミナ/セリア(重量比1/5)上に白金1%とロジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0087】

製造例19

製造例17において、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(白金として9.0%) 8.40 gに代えて、硝酸パラジウム水溶液(パラジウムとして9.0%) 4.20 gと $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(白金として9.0%) 8.40 gとを用いた以外は、同様にして、 γ -アルミナ/セリア(重量比1/1)上に白金1%とパラジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0088】

製造例20

イオン交換水1000 mLに硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 34.59 gとオキシ硝酸ジルコニウム($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 84.45 gと硝酸ランタン($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.97 gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とランタン塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体(酸化物基準重量比22/73/5、比表面積80 m²/g)を得た。

【0089】

以下、製造例17と同様にして、 γ -アルミナとセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物との混合物(重量比1/2)上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0090】

製造例21

イオン交換水1000 mLに硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 77.83 gとオキシ硝酸ジルコニウム($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 36.03 gと硝酸プラセオジム($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 35.26 gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とプラセオジム塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体(酸化物基準重量比47/33/22、比表面積205 m²/g)を得た。

【0091】

以下、製造例8と同様にして、 γ -アルミナとセリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物との混合物(重量比1/2)上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0092】

(5) 貴金属触媒成分を担持した触媒成分Aの調製

製造例22

イオン交換水100 mLに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(白金として9.0%) 8.40 gを加えて、水溶液とし、これに製造例1で調製したセリア粉体60 gを投入し、攪拌しながら、100℃で乾燥させた後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0093】

製造例23

イオン交換水100 mLに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(白金として9.0%) 8.40 gと硝酸パラジウム($\text{Pd}(\text{NO}_3)_3$)水溶液(パラジウムとして9.0%) 4.20 gを加えて、水溶液とし、これに製造例1で調製したセリア粉体60 gを投入し、攪拌しながら、100℃で乾燥させた後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア上に

白金 1% とパラジウム 0.5% とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0094】

製造例 24

イオン交換水 100 mL に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (白金として 9.0%) 8.40 g と硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液 (ロジウムとして 9.0%) 4.20 g を加えて、水溶液とし、これに製造例 1 で調製したセリア粉体 60 g を投入し、攪拌しながら、100℃ で乾燥させた後、空气中、500℃ で 3 時間焼成して、セリア上に白金 1% とロジウム 0.5% とを担持させてなる触媒粉体を得た。

【0095】

(6) ハニカム触媒構造体の調製

触媒層厚みは、触媒層の見かけ密度を 1.0 g/cm^3 、ハニカムの機械的接触面積を $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ として、計算によって求めた。

【0096】

実施例 1

製造例 1 で得たセリア粉体触媒 30 g、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体 15 g、製造例 11 で得た H-モルデナイト 15 g、シリカゾル (日産化学工業 (株) 製スノーテックス N、シリカとして 20%、以下、同じ) 6 g 及び適量の水を混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当りのセル数 400 のコーギーライト製ハニカム基体上に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 60 μm の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0097】

実施例 2

実施例 1 と同様にして、製造例 2 で得たセリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体と製造例 9 で得た γ -アルミナ上に白金 1% とロジウム 0.5% とを担持させてなる触媒粉体及び製造例 12 で得た H- β -ゼオライトとからなる粉体を用いて、厚み 60 μm の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0098】

実施例 3

実施例 1 と同様にして、製造例 3 で得たセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体と製造例 10 で得た γ -アルミナ上に白金 1% とパラジウム 0.5% と製造例 14 で得た V_2O_5 1% と WO_3 1% を担持させた酸化ジルコニウム粉体を用いて、厚み 60 μm の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0099】

実施例 4

製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体 30 g にシリカゾル 3 g と適量の水とを混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当りのセル数 400 のコーギーライト製ハニカム基体上に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を有するハニカム構造体を得た。

【0100】

次に、製造例 4 で得たセリア/ジルコニア/酸化ガドリニウム複合酸化物粉体 25 g と WO_3 1% 担持させた酸化チタン粉体 5 g にシリカゾル 3 g と適量の水とを混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。このスラリーを用い、先に調製した内部触媒層上に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 60 μm の表面層触媒層を有するハニカム構造体を得た。

【0101】

実施例 5

実施例 4 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 5 で得たセリア／ジルコニア／酸化ネオジム複合酸化物粉体 25 g と製造例 15 で得た CuO を 2.5 % 担持させた β -ゼオライト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0102】

実施例 6

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 6 で得たセリア／酸化テルビウム複合酸化物粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0103】

実施例 7

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 8 で得たセリア／ジルコニア／酸化サマリウム複合酸化物粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0104】

実施例 8

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0105】

実施例 9

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 20 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 10 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0106】

実施例 10

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 25 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0107】

実施例 11

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 16 で得た Fe_2O_3 を 2.5 % 担持させた β -ゼオライト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0108】

実施例 12

実施例 4 と同様にして、まず、製造例 17 で得た γ -アルミナ／セリア（重量比 1 / 1）上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み $30\ \mu\text{m}$ の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み $60\ \mu\text{m}$ の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0109】

実施例 13

実施例 4 と同様にして、製造例 18 で得た γ -アルミナ／セリア（重量比 1 / 5）上に

白金 1%とロジウム 0.5%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μ m の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0110】

実施例 14

実施例 4 と同様にして、製造例 19 で得た γ -アルミナ/セリア (重量比 1/1) 上に白金 1%とパラジウム 0.5%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μ m の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0111】

実施例 15

実施例 4 と同様にして、製造例 20 で得た γ -アルミナとセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物との混合物 (重量比 1/2) 上に白金 2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μ m の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 3 で得たセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0112】

実施例 16

実施例 4 と同様にして、製造例 21 で得た γ -アルミナとセリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物との混合物 (重量比 1/2) 上に白金 2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μ m の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 2 で得たセリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0113】

実施例 17

実施例 16 と同様にして、製造例 21 で得た γ -アルミナとセリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物との混合物 (重量比 1/2) 上に白金 2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 15 μ m の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 40 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0114】

実施例 18

製造例 22 で得たセリア上に白金 1%を担持させてなる触媒粉体 30 g と製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1%を担持させてなる触媒粉体 15 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト 15 g とシリカゾル 6 g とを適量の水と混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当りのセル数 400 のコーギーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 60 μ m の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0115】

実施例 19

製造例 8 で得た γ -アルミナ上に白金 1%を担持させてなる触媒粉体 30 g にシリカゾル 6 g と適量の水を混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当りのセル数 400 のコーギーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 30 μ m の内部触媒層を有するハニカム構造体を得た。

【0116】

次いで、製造例 23 で得たセリア上に白金 1% とパラジウム 0.5% を担持させてなる触媒粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g にシリカゾル 3 g と適量の水を混合し、上記と同様にして、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。このスラリーを上記ハニカム構造体上にコーティングして、上記触媒からなる厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0117】

実施例 20

実施例 4 と同様にして、先ず、製造例 17 で得た γ -アルミナ/セリア (重量比 1/1) 上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μ m の内部触媒層を形成し、次いで、製造例 24 で得たセリア上に白金 1% とロジウム 0.5% を担持させてなる触媒粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用い、厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0118】

比較例 1

イオン交換水 100 mL に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (白金として 9.0%) 8.40 g を加えて、水溶液とし、これに γ -アルミナ 60 g を投入し、攪拌しながら、100℃ で乾燥させた後、空气中、500℃ にて 3 時間焼成して、 γ -アルミナ上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0119】

以下、実施例 1 と同様にして、上記 γ -アルミナ上に白金 1% を担持させた触媒からなる厚み 30 μ m の内部触媒層と、製造例 16 で得たセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物からなる厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0120】

比較例 2

イオン交換水 100 mL に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (白金として 9.0%) 8.40 g を加えて、水溶液とし、これに γ -アルミナ 60 g を投入し、攪拌しながら、100℃ で乾燥させた後、空气中、500℃ にて 3 時間焼成して、 γ -アルミナ上に白金 1% を担持させてなる触媒粉体を得た。

【0121】

イオン交換水 1000 mL に硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 151.37 g を加えて、水溶液とし、これに 0.1 規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和加水分解し、1 時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120℃ で 24 時間乾燥した後、空气中、500℃ で 3 時間焼成して、セリア粉体 (比表面積 138 m^2/g) を得た。

【0122】

イオン交換水 1000 mL に硝酸ロジウム水溶液 (ロジウムとして 9.0%) 4.20 g を加えて、水溶液とし、これに上記セリア粉体 30 g を投入し、攪拌しながら、100℃ で乾燥した後、空气中、500℃ で 3 時間焼成して、セリア上にロジウム 1% を担持させた触媒粉体を得た。

【0123】

以下、実施例 1 と同様にして、上記 γ -アルミナ上に白金 1% を担持させた触媒からなる厚み 30 μ m の内部触媒層と、セリア上にロジウム 1% を担持させた触媒からなる厚み 60 μ m の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0124】

比較例 3

苛性バリウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液から炭酸バリウムを調製し、この炭酸バリウム (BaCO_3) と γ -アルミナとの混合物 (重量比 8/2) 上に白金 1% を担持させて、触媒粉体を調製した。 γ -アルミナを炭酸カリウム水溶液中に投入、混合し、乾燥させた後、空气中、1100℃ で 3 時間焼成して、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ (比表面積 18 m^2/g) を調製した。別に、 γ -アルミナと上記 $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ とを混合して、 γ -

アルミナ/ $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比 9/1) 混合物を調製し、これに白金 1% を担持させて、触媒粉体を得た。

【0125】

上記 BaCO_3/γ -アルミナ上に白金 1% を担持させた触媒粉体 48 g と、上記 γ -アルミナ/ $\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に白金 1% を担持させた触媒粉体 12 g とを乾式混合して、実施例 1 と同様にして、ウォッシュ・コート用スラリーを調製した。このスラリーを実施例 1 と同じコージライト製ハニカム基体を実施例 1 と同様にコーティングして、厚み $80\text{ }\mu\text{m}$ の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

【0126】**(7) 性能試験**

上記実施例と比較例による触媒構造体をそれぞれ用いて、窒素酸化物を含むガスを以下の条件下に還元した。窒素酸化物から窒素への変換率 (除去率) はケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。

【0127】**試験方法**

リッチ条件下の NO_x の還元実験に用いた混合ガスの組成は次のとおりである。

NO	: 100 ppm
SO ₂	: 50 ppm
O ₂	: 0.4%
CO	: 2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 2000 ppm
H ₂	: 2%
H ₂ O	: 9.0%

【0128】

リーン条件下のガスは、リッチ条件下の混合ガスに酸素を注入して調製したものであって、その組成は次のとおりである。

NO	: 100 ppm
SO ₂	: 50 ppm
O ₂	: 9.0%
CO	: 0.2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 500 ppm
H ₂	: 0%
H ₂ O	: 6.0%

【0129】

リッチ/リーン幅を 3~30 (秒/秒) から 12/120 (秒/秒) の範囲として、触媒反応を行って、それぞれの触媒の性能を調べた。

【0130】**(i) 空間速度:**

100000 hr⁻¹ (リーン条件下)

100000 hr⁻¹ (リッチ条件下)

(ii) 反応温度:

200、250、300、350、400、450 及び 500℃

【0131】

結果を表 1 と表 2 に示す。表 1 と表 2 から明らかなように、本発明による触媒は、窒素酸化物の除去率が高い。これに対して、比較例による触媒は、概して、窒素酸化物の除去率が低い。

【0132】

【表 1】

	NO _x 除 去 率 (%)						
	温 度 (℃)						
	200	250	300	350	400	450	500
実施例 1	68.3	81.7	84.2	84.0	83.3	74.8	65.2
実施例 2	76.2	85.5	85.9	83.8	81.7	71.4	62.1
実施例 3	79.4	85.7	86.0	86.0	82.6	74.1	68.4
実施例 4	62.8	76.6	79.3	80.2	81.6	73.0	65.5
実施例 5	72.4	82.3	85.7	85.6	82.0	75.3	68.5
実施例 6	73.0	87.4	88.2	88.6	82.4	80.3	72.1
実施例 7	64.8	78.5	80.2	79.7	73.7	69.8	61.3
実施例 8	77.6	88.5	90.3	91.5	87.9	82.0	73.7
実施例 9	73.7	85.7	87.5	89.7	89.2	83.7	76.5
実施例 1 0	69.4	83.6	85.9	86.4	84.0	79.3	71.6
実施例 1 1	74.5	85.6	88.8	88.6	87.6	81.6	75.9
実施例 1 2	79.6	90.8	92.5	92.4	88.1	85.0	79.2

【0133】

【表 2】

	NOx 除去率 (%)					
	温度 (°C)					
	200	250	300	350	400	450
実施例 1 3	83.8	91.6	92.8	92.1	85.4	74.5
実施例 1 4	84.5	92.4	92.4	91.8	84.3	72.8
実施例 1 5	78.2	89.7	93.8	93.9	90.1	85.4
実施例 1 6	80.4	90.5	93.4	93.5	88.7	81.5
実施例 1 7	75.4	86.1	88.8	88.4	85.6	79.2
実施例 1 8	79.1	87.7	91.8	91.3	87.1	71.5
実施例 1 9	81.3	89.2	92.4	93.3	90.7	75.8
実施例 2 0	88.7	93.9	96.4	95.8	90.6	80.3
比較例 1	75.8	80.6	80.5	79.7	73.5	68.1
比較例 2	83.9	82.9	80.4	75.0	68.8	41.6
比較例 3	63.3	85.5	86.1	85.5	83.8	78.3

【0134】

更に、実施例 1 5、比較例 1 及び 3 による触媒構造体をそれぞれ用いて、上記ガス条件、リッチ／リーン幅 (秒／秒) を 55／5、反応温度 350℃として、50時間の耐久試験を行った。結果を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、本発明による触媒は、硫黄酸化物に対しても、従来の NOx 貯蔵－還元システムに比べて、非常に高い耐性を有する。

【0135】

【表 3】

	NOx 除去率 (%)					
	運転時間 (時間)					
	0	10	20	30	40	50
実施例 15	93.8	93.2	93.4	92.8	92.8	89.9
比較例 1	79.9	79.7	78.5	77.0	74.0	70.2
比較例 3	85.7	42.8	31.7	24.3	23.4	22.9

【0136】

(8) 窒素の生成の確認試験

(i) 本発明による触媒を用いる触媒充填層の調製

製造例 8 において調製した触媒粉体 (触媒成分 B) 10 g とシリカゾル 24 g とを適量の水と混合し、蒸発、乾固させた後、500℃で1時間、空气中で焼成した。この焼成物を 0.25~0.5 mm の間の粒子径を有するように篩分けして、上記粒子径を有する粒状物からなる内部触媒成分 (触媒成分 B) を調製した。

【0137】

別に、製造例 11 において調製した触媒粉体 (触媒成分 C) 3 g と製造例 3 において調製した触媒粉体 (触媒成分 A) 7 g とシリカゾル 24 g とを適量の水と混合し、遊星ミルにて粉碎して、表面触媒成分 (触媒成分 A 及び C) のスラリーを調製した。このスラリーを上記粒状物からなる内部触媒成分上にスプレーし、乾燥させ、500℃で1時間、空气中で焼成して、表面触媒成分からなる被覆を表面に有する内部触媒成分からなる触媒粉体を得、その重量を計測した。この後、更に、このようにして得られた触媒粉体の表面に上記表面触媒成分のスラリーをスプレーし、これを上記と同様にして、乾燥させ、焼成する

操作を上記表面触媒成分と内部触媒成分の重量比が4:1となるまで繰り返した。このようにして得た触媒0.5gを石英製の反応管に充填して、触媒充填層を形成した。

【0138】

(ii) 比較例による触媒を用いた触媒充填層の調製

比較例3において調製したウォッシュ・コート用スラリーを蒸発、乾固させた後、500℃で1時間、空气中で焼成した。この焼成物を0.25~0.5mmの間の粒子径を有するように篩分けして、上記粒子径を有する粒状物からなる触媒成分を調製した。このようにして得た触媒成分0.5gを石英製の反応管に充填して、触媒充填層を形成した。

【0139】

(iii) 反応試験

上記それぞれの触媒充填層を用いて、以下の試験ガス処理条件下に窒素の生成を確認する試験を行った。即ち、リーン条件下の試験ガス組成はNO2000ppm、酸素9容量%及びバランスがヘリウムであり、この試験ガス中に周期的に水素5容量%を噴射して、リッチ条件下の試験ガスを調製した。リーン/リッチ幅を120秒/30秒として、リッチ条件下に触媒充填層を通過した処理済みガス中の窒素とNO_xを四重極質量分析計（バルザー社製オムニスター）を用いて計測した。

【0140】

本発明による触媒を用いた触媒充填層にて上記試験ガスを処理した結果を図1に示すように、反応温度が250~400℃の範囲にわたって、窒素がリーン条件下において生成していることが認められる。このことは、リッチ条件下において、触媒上で生成したアンモニアが触媒中の固体酸成分に吸着され、このように吸着されたアンモニアがリーン条件下においてのみ、NO_xを選択的に窒素に還元するためである。一方、窒素の生成が終わった後にNO_xが触媒成分A上に吸着されるので、リーン条件下の殆どの期間において、NO_xは、触媒充填層を通過したガス中には殆ど認められない。

【0141】

これに対して、比較例による触媒を用いた触媒充填層にて上記試験ガスを処理したときは、結果を図2に示すように、反応温度が250~400℃の範囲にわたって、試験ガス雰囲気からリーン条件からリッチ条件に転換した直後においてのみ、窒素の生成が認められる。このことは、アルカリ化合物（NO_x吸着剤）に吸着されたNO₂がリッチ時にガス中に存在する還元剤によってのみ、還元されるからである。一方、NO_xは、リーン条件下において、触媒上に吸着されるので、触媒充填層を通過したガス中には、リーン時の初期には認められないが、吸着破過後、徐々に濃度が増大する。これは、リーン条件下の全期間にわたって、アルカリ化合物（NO_x吸着剤）がNO_xを吸着する必要があるため、上述した本発明による触媒充填層よりも、多くのNO_x吸着量を必要とするためである。

【図面の簡単な説明】

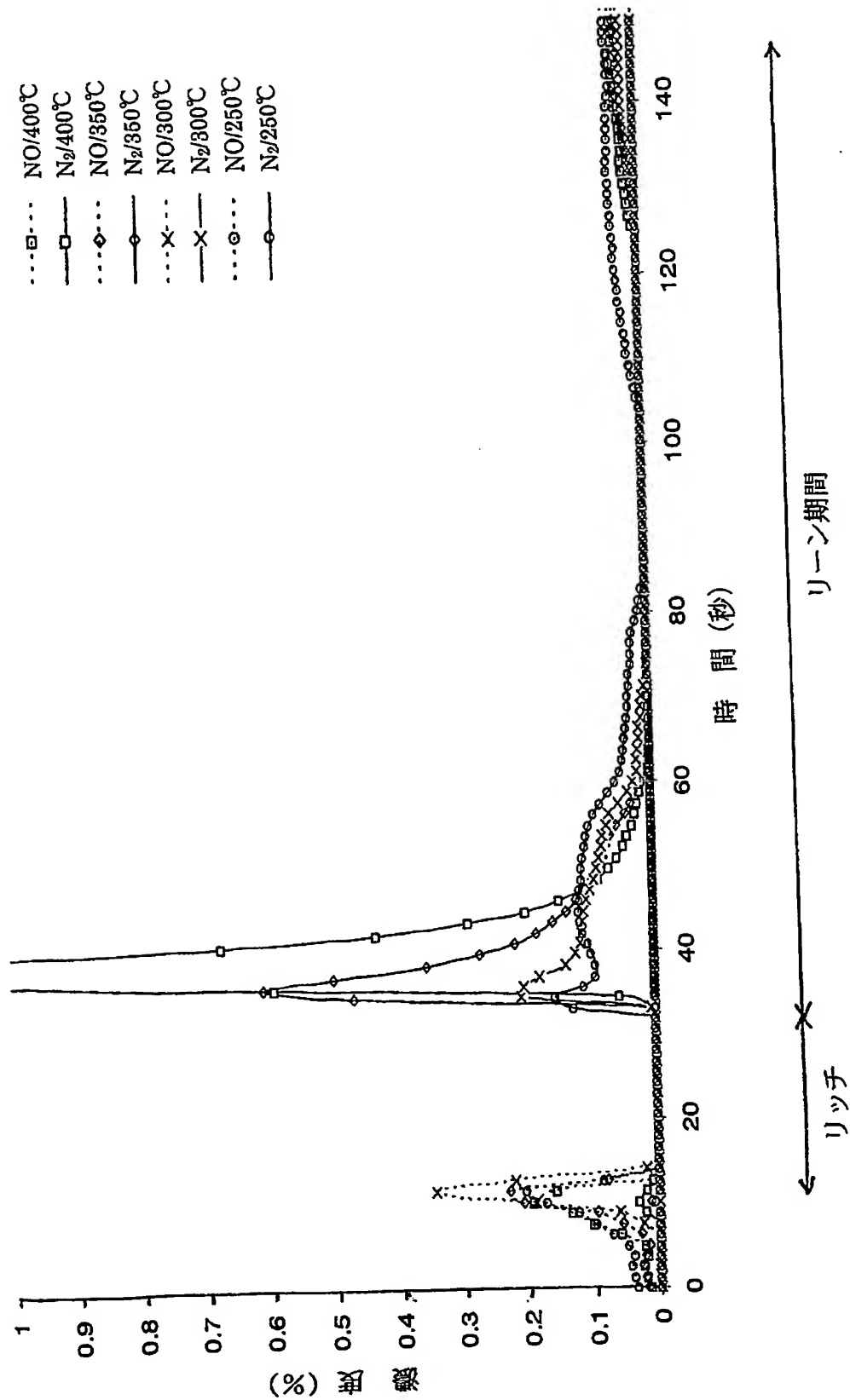
【0142】

【図1】本発明による触媒の一例を用いて、反応温度250~400℃にわたって排ガスを処理したときのガス中の窒素酸化物と窒素の濃度の時間（リッチ/リーン時間）による変化を示す。

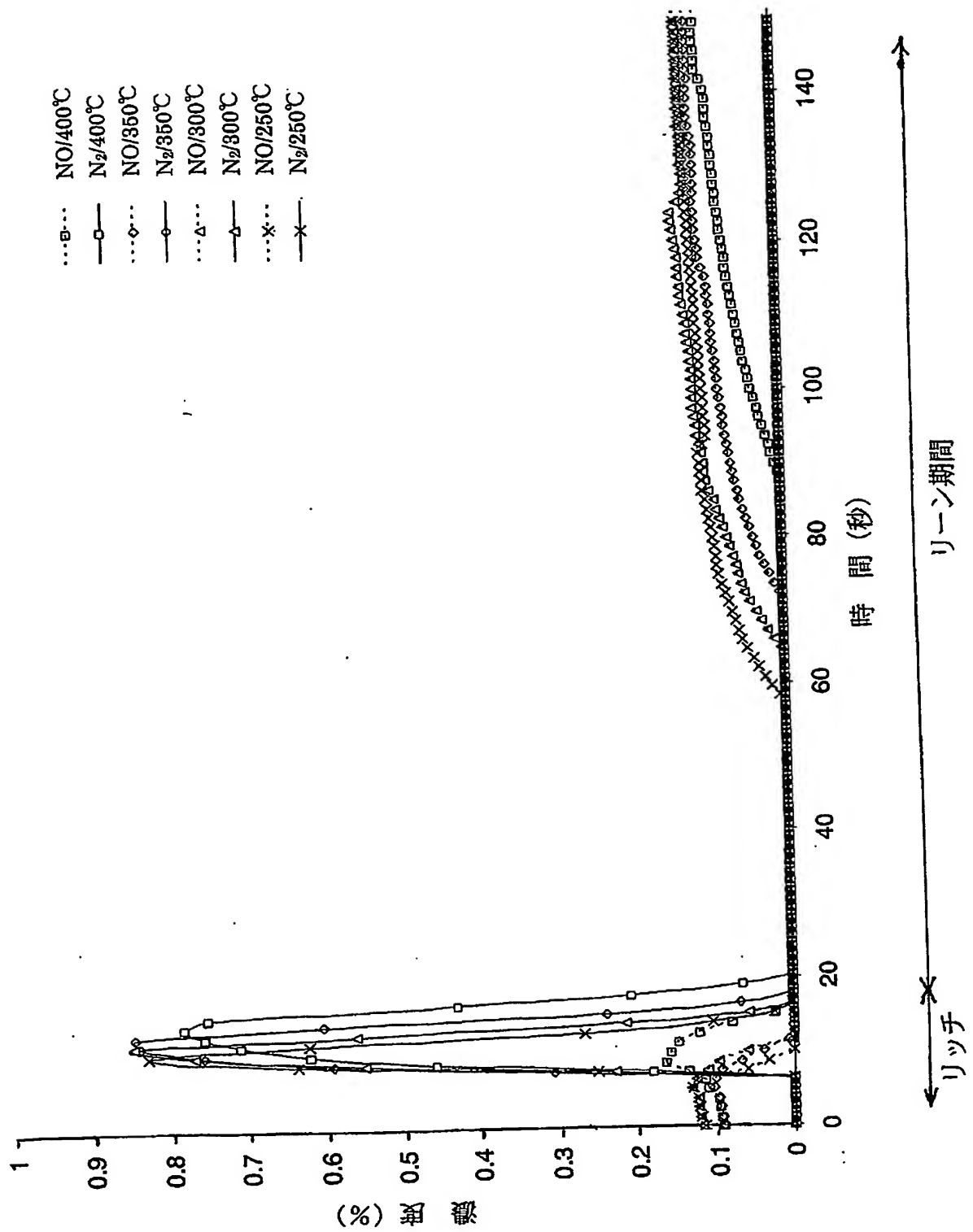
【図2】比較例による触媒の一例を用いて、反応温度250~400℃にわたって排ガスを処理したときのガス中の窒素酸化物と窒素の濃度の時間（リッチ/リーン時間）による変化を示す。

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、とりわけ、 NO_x 吸蔵触媒の深刻な問題点であった硫黄酸化物共存下での劣化とリッチ時の有害なアンモニアの生成がなく、広い温度域において、周期的なリッチ／リーン燃焼のリーン行程において、 NO_x を還元するための耐久性にすぐれた触媒を提供する。

【解決手段】周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、

(A) (a) セリア又は (b) 酸化プラセオジム又は (c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と (g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と (e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有する。内部触媒層も上記触媒成分Aを有していてもよい。

【選択図】なし



特願 2003-380838

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500536308]

1. 変更年月日 2001年 8月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 フィンランド国、エスポー 02150、ヴォリミエヘンティ
エ 5
氏 名 ヴァルティオン テクンニルリネン ツツキムスケスクス
2. 変更年月日 2004年 8月 17日
[変更理由] 住所変更
住 所 フィンランド国、エスポー 02044、ヴォリミエヘンティ
エ 5
氏 名 ヴァルティオン テクンニルリネン ツツキムスケスクス

特願 2 0 0 3 - 3 8 0 8 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社